

66-
This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PRODUCTION OF HIGH-DENSITY GRANULAR DETERGENT COMPOSITION

Patent Number: JP6002000
Publication date: 1994-01-11
Inventor(s): NEHASHI TSUTOMU; others: 02
Applicant(s): KAO CORP
Requested Patent: JP6002000
Application Number: JP19920162749 19920622
Priority Number(s):
IPC Classification: C11D17/08; C11D11/02
EC Classification:
Equivalents: JP2954425B2

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject composition having a uniform grain diameter and good low-temperature solubility by blending the powder obtained by spraying and drying slurry containing a surfactant, crystalline aluminosilicate, sodium silicate and potassium carbonate with a detergent component in a specific amount.

CONSTRUCTION: In producing a high-density granular detergent composition having $\geq 0.5\text{g/cc}$ bulk density and 300-500μm average particle diameter by granulating powder prepared by spraying and drying the slurry of a detergent composition containing (A) 20-50wt.% surfactant, (B) 3-30wt.% crystalline aluminosilicate, (C) 1-7wt.% sodium silicate and (D) 0.5-5wt.% potassium carbonate and an arbitrary detergent component, finally, total amount of potassium blended in high-density granular detergent composition is included in the slurry and potassium carbonate is not alone added and blended after granulation and blend amount of the arbitrary detergent component is kept to $<10\text{wt.}\%$ based on the high-density granular detergent composition to provide the objective detergent composition uniformized in grain diameter of the product, excellent in low temperature solubility and suppressed in scattering of powder in use.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-2000

(43)公開日 平成6年(1994)1月11日

(51)Int.Cl.
C11D 17/06
11/02

機別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全8頁)

(21)出願番号 特願平4-162749
(22)出願日 平成4年(1992)6月22日

(71)出願人 000000818
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(72)発明者 横橋 勉
和歌山県和歌山市舟津町2-11-3
(72)発明者 高名 周治
和歌山県和歌山市金龍寺丁4-1
(72)発明者 竹本 均
和歌山県和歌山市島橋北ノ丁15番5号
(74)代理人 井理士 古谷 韶 (外3名)

(54)【発明の名称】 高密度粒状洗剤組成物の製造方法

(57)【要約】

【構成】 (a) 界面活性剤、(b) 鹽晶性アルミノケイ酸塩、(c) ケイ酸ナトリウム及び(d) 炭酸カリウムをそれぞれ特定割合で含有する洗剤組成物のスラリーを噴霧乾燥して得られた粉体と任意の洗剤成分を造粒し、高密度粒状洗剤組成物を製造するにあたり、炭酸カリウムの全量をスラリー中に含有させ、且つアフターブレンドされる任意の洗剤成分の配合量を制限する。

【効果】 洗剤製品の粒径が一定にそろい、低温での溶解性、洗剤使用時の粉末の飛散が抑えられる。

(2)

特開平6-2000

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の (a)～(d) 成分

(a) 界面活性剤 20～50重量%、(b) 結晶性アルミニノケイ酸塩 3～30重量%、(c) ケイ酸ナトリウム 1～7重量%、(d) 炭酸カリウム 0.5～5重量%を含有する洗剤組成物のスラリーを噴霧乾燥して得られた粉体と任意の洗剤成分を造粒し、嵩密度が 0.5 g/cc 以上で平均粒径が 300～500 μm の高密度粒状洗剤組成物を製造するにあたり、最終的に高密度粒状洗剤組成物に配合される炭酸カリウムの全量を前記スラリー中に含有させ、造粒以降の工程で炭酸カリウムを単体で添加混合せず、且つ前記任意の洗剤成分の配合量が高密度粒状洗剤組成物中に30重量%未満であることを特徴とする高密度粒状洗剤組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低温での洗剤溶解性が改良された高密度粒状洗剤組成物が得られる製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、粉末洗剤は噴霧乾燥法により得られる低密度品が主流であった。近年、洗剤の輸送、持ち運びや置き場所などの便宜性から小型化された高密度洗剤への要望が高まってきた。しかしながら、高密度洗剤は高密度化されるがゆえに従来の低密度洗剤に比べ溶解性が劣るという欠点がある。

【0003】この問題を解決するために多くの研究がなされてきた(特開昭58-132093号公報、特開昭62-167398号公報、特開昭62-253699号公報、特開昭60-96698号公報、特開昭61-272300号公報、特開昭62-161998号公報、特開昭61-246300号公報等)。しかしながら、ゼオライトのような水不溶性物質とケイ酸ナトリウムを多量に含む系においては、ケイ酸ナトリウムがゼオライトのバインダーとして働くために多湿下での保存時に水不溶分が生成しやすく、衣類等に付着する等の問題を含んでいた。

【0004】特公平3-58400号公報にはこれらの問題を解決するためにアルカリ金属ケイ酸塩の含有量を3%以下にし、且つ骨格物質としてアクリル酸系ポリマーを用いた粒状洗浄剤組成物が記載されているが、噴霧乾燥粒子を造粒した高密度型洗剤を製造するには適していない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】高密度洗剤は、従来の低密度洗剤に比べて界面活性剤の配合量を多くし、無機塩を必要最小限に減らしている。特にスラリー水分が30～50重量%で界面活性剤が多いスラリーにおいて、ケイ酸ナトリウムが少ない系では、このスラリーを噴霧乾燥後、造粒工程により高密度粒状洗剤組成物を製造する方法によって製造された高密度粒状洗剤組成物の製品の粒

度が細くなりすぎ、分散よりも凝集しやすい傾向になるため、多量の水により粒子同士が付着しやすくなり、それによって低温での溶解性に問題を生じる。即ち、洗剤粒子同士の合一により、低温での溶解性が劣る傾向になる。特に低密度洗剤に比較し、高密度洗剤は界面活性剤が多量に配合されているため、洗剤粒子同士の合一により低温での溶解性が低密度洗剤に比較し特に劣る。

【0006】一般にケイ酸ナトリウム含有量の少ない噴霧乾燥粒子より造粒して高密度粒状洗剤組成物を製造する場合、ケイ酸ナトリウムによる粒子一粒一粒の粘着作用が減少し造粒時に粒径の成長が起きないため、上記のような問題が生じるものと考えられる。

【0007】一方、製品の外観も製品の粒度が細かいと見た目にも好ましくなく、更に洗剤使用時の飛散等があり、好ましくない。

【0008】そこで、低ケイ酸ナトリウム含有量で、且つ造粒しやすい性状の噴霧乾燥粒子が必要とされる。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題を解決すべく既往研究の結果、ケイ酸ナトリウム配合量の少ないスラリー系において更に界面活性剤及び結晶性アルミニノケイ酸塩を特定範囲で含む洗剤-水スラリーを噴霧乾燥して高密度粒状洗剤組成物を製造するにあたり、最終的に洗剤組成物に配合される炭酸カリウムの全量を当該スラリー中に含有させ、且つ造粒以降の工程で配合される任意成分の配合量を制限することによって、得られた高密度粒状洗剤の製品の粒度が一定にそろい、低温での溶解性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち本発明は、以下の (a)～(d) 成分

(a) 界面活性剤 20～50重量%、
(b) 結晶性アルミニノケイ酸塩 3～30重量%
(c) ケイ酸ナトリウム 1～7重量%
(d) 炭酸カリウム 0.5～5重量%

を含有する洗剤組成物のスラリーを噴霧乾燥して得られた粉体と任意の洗剤成分を造粒し、嵩密度が 0.5 g/cc 以上で平均粒径が 300～500 μm の高密度粒状洗剤組成物を製造するにあたり、最終的に高密度粒状洗剤組成物に配合される炭酸カリウムの全量を前記スラリー中に含有させ、造粒以降の工程で炭酸カリウムを単体で添加混合せず、且つ前記任意の洗剤成分の配合量が高密度粒状洗剤組成物中に30重量%未満であることを特徴とする高密度粒状洗剤組成物の製造方法を提供するものである。

【0011】本発明に使用される界面活性剤としては、一般的に使用されるアニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、場合によりカチオン界面活性剤等が使用可能である。一般的に使用可能なアニオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエトキシスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸エ

(3)

特開平6-2000

3

ステル塩、高級脂肪酸塩等が挙げられる。ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、高級脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグリコシド、アルキルアミノキサイド等が挙げられる。特に主ノニオン界面活性剤としては、炭素数12~14の直鎖又は分岐鎖の1級又は2級のアルコールにエチレンオキサイドを平均付加モル数6~12で付加させて得られるポリオキシエチレンアルキルエーテルを使用するのが好ましい。カチオン界面活性剤としては一般的なアルキル4級アンモニウム塩が挙げられる。しかし、一般的にはアニオン界面活性剤が主体で若干のノニオン界面活性剤を含有するのが好ましい。界面活性剤はスラリー中に20~50重量%配合され、アニオン界面活性剤とノニオン界面活性剤の重量比はアニオン/ノニオン=20/1~3/2の範囲が好ましい。

【0012】本発明の第二の必須成分は結晶性アルミニケイ酸塩であり、スラリー中に3~30重量%、好ましくは5~20重量%配合される。結晶性アルミニケイ酸塩(ゼオライト)としては、A型、X型ゼオライトに代表される平均一次粒子径0.1~10μmの合成ゼオライトが使用される。

【0013】本発明の第三の必須成分はケイ酸ナトリウムであり、スラリー中に1~7重量%、好ましくは3~4重量%配合される。ケイ酸ナトリウムの配合量が少ないと炭酸カリウムを多量に配合しても、製品粒径がある程度の大きさにならない。一方、ケイ酸ナトリウムの配合量が多いと、洗剤の放置により空気中の水分等の吸収によりケイ酸ナトリウム由来の水不溶分を作り、好ましくない。

【0014】本発明の第四の必須成分は炭酸カリウムであり、スラリー中に0.5~5重量%、好ましくは1~4重量%配合される。炭酸カリウムの配合量が少ないと、製品粒度があり大きくなりず製品の溶解性、製品粉砕等に問題を起こす。また配合量を多くしても製品の粒径をある程度均一にする効果があり向上しない。従って、炭酸カリウムの配合量は0.5~5重量%の範囲である。

【0015】本発明の製造方法においては、炭酸カリウムの添加時期が重要である。一般に高密度粒状洗剤を製造する場合、安定性の問題からスラリーに使用する分とは別に洗剤成分を造粒以降の工程で配合(いわゆるアフターブレンド)することが行われている。例えば結晶性アルミニケイ酸塩を造粒末期に添加し、造粒物の表面を

4

被覆することにより粉末物性を改善することが行われている。本発明においても、スラリーとする洗剤組成物の必須成分の割合が前記の範囲を満たしていれば任意の洗剤成分をアフターブレンドしても構わない。しかしながら、炭酸カリウムはスラリー中に配合される必要があり、アフターブレンドすることできない。炭酸カリウムをアフターブレンドすると炭酸カリウムは吸湿性が強いため洗剤粒子の合一が生じ、洗剤を水に入れた時の分散性が悪くなり、洗剤の溶解性を著しく低下させる原因となる。

【0016】上記の如き(a)~(d)の四成分を必須成分として上記のような割合でスラリー中に配合することにより、高密度粒状洗剤組成物の製品粒度がある程度の大きさになる理由としては、先に述べたようにケイ酸ナトリウムの粘着作用の低下を炭酸カリウムが補うことにより、製品粒子の一粒一粒の粘着性が上がり、製品の造粒が進むためと推察される。

【0017】本発明において、スラリーは上記の(a)~(d)を必須成分とする洗剤組成物と水から調製され、水の量は特に限定しないが、一般にスラリー中に30~50重量%程度である。

【0018】本発明の高密度粒状洗剤組成物には前記の必須成分に加え、他の成分、例えば硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム等の無機ビルダー、ニトリロ酢酸塩、エチレンジアミン四酢酸塩、クエン酸塩等の有機ビルダー類、プロテアーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ、リバーゼ等の酵素、亜硫酸塩等の還元剤、過炭酸ソーダ、過酸ソーダ等の漂白剤、蛍光染料、香料等の洗剤常用成分を必要に応じて配合できる。これらの成分はスラリー中に配合しても、或いはアフターブレンドにより配合してもよい。

【0019】また、本発明において、結晶性アルミニケイ酸塩はスラリー中に配合するほかに、表面改質剤として造粒中もしくは造粒後に添加することが好ましく、その配合量は高密度粒状洗剤組成物中に5~20重量%が好ましい。また熱に対して不安定な物質、例えば酵素や漂白剤、また一部の蛍光染料もしくは香料等も造粒中もしくは造粒後に添加することが好ましい。しかしながら、アフターブレンドする成分の割合が最終高密度粒状洗剤組成物中に30重量%以上になると本発明の効果は得られない、アフターブレンドされる任意の洗剤成分は高密度粒状洗剤組成物中30重量%未満とする必要がある。

【0020】通常、高密度粒状洗剤組成物は、必須成分及び任意成分をニーダー等で緻密に混和混合し解碎する方法、或いは洗剤成分スラリーを噴霧乾燥して得た粉末を造粒して製造される。本発明に係る高密度粒状洗剤組成物はいずれの方法にも適用できるが、特に製造時に一定量のスラリーを高い温度で噴霧乾燥後造粒する方法に適用した時にその効果が顕著に現れる。

【0021】尚、製造された高密度粒状洗剤組成物の粒

(4)

特開平6-2000

5

6

径は、平均粒径が300~500 μm で、微粉(粒径125 μm 以下)の含有量が10重量%以下、粗粒(1000 μm 以上)の含有量が10重量%以下であれば、良好な低温溶解性、製品粉見が得られる。しかしながら、炭酸カリウムをアフターブレンドしたものはこの粒径範囲にあっても充分な粉末物性が得られない。

【0022】本発明により製造される高密度粒状洗剤組成物の嵩密度は0.5g/cc以上、特に0.6~1g/ccである。

【0023】

【発明の効果】本発明によって製造された高密度粒状洗剤組成物は、粒度が一定にそろい粉末物性が安定化されるため、製品の粉見が良く、製品使用時における洗剤の飛散が少なく、更に使用時の洗剤溶解性が優れている。

【0024】

【実施例】以下実施例にて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0025】実施例1

(1) 洗剤の製造

表1に示す組成のうち、①噴霧乾燥粒子を形成する成分のスラリーを調整し、それを噴霧乾燥して得られた粉末をハイスピードミキサー(深江工業株式会社製)に投入し、②アフターブレンド成分を乾式混合することにより、嵩密度0.70~0.80g/cm³の各種高密度粒状洗剤組成物を得た。尚、アフターブレンドは、ゼオライト5重量%を水1重量%で混らせたものを加えて造粒し、更にゼオライト3重量%を加えて造粒して得られた粒子に残りのゼオライト2重量%と酵素と香料を添加する。ま

た、表2にスラリー中の界面活性剤、ゼオライト、珪酸ナトリウム、炭酸カリウム及びその他の成分を比率(重量%)を示した。

【0026】(2) 洗剤の粒度測定

(1) の方法により製造された高密度粒状洗剤組成物を「Ro-Tap」(形式 DB, No. 901001 HEIKO SEISAKUSHO, LTD)により、製品の平均粒径及び微粉(125 μm 以下)、粗粒(1000 μm 以上)を測定した。結果を表2に示す。

【0027】(3) 洗剤の溶解性評価

表1、2に示す高密度粒状洗剤組成物の溶解性を下記方法により評価した。(株)日立製作所自動洗濯機2.8kg育空PF-2650を用い、洗濯槽底部一端に洗剤40gをまとめて置き、その上に衣料(木綿肌着60重量%とポリエチル/綿混のワイヤーツ40重量%)を2kg投入し、10°Cの水道水を毎分4リットルの流速で洗剤に直接水があたらぬように40リットルになるまで10分間かけてゆっくり注水する。その後搅拌を開始し、3分間搅拌した後、搅拌を止め、排水し3分脱水後、衣料及び洗濯槽に残留する洗剤を目視判定する。結果を表2に示す。なお、判定基準は以下の通りである。

◎: 残留洗剤なし

○: 僅かに小粒状の残留洗剤あり

△: 多数の小粒状残留洗剤又は僅かに塊状残留洗剤あり

×: 塊状の残留洗剤がかなり残る

【0028】

【表1】

(5)

特開平6-2000

	本発明品												7
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
LAS-ナトリウム	27	27	27	27	27	26	25	27	27	27	27	27	25
AS-ナトリウム	7	7	7	7	7	6	5	7	7	7	7	7	5
石鹼	3	3	3	3	3	3	4	3	3	3	3	3	4
ノニオン界面活性剤	3	3	3	3	3	3	4	3	3	3	3	3	4
4.A型ゼオライト	17	17	17	17	17	17	19	15	17	19	17	20	20
2号硅酸ナトリウム	3	5	5	5	5	7	4	12	1	2	8	4	4
炭酸ナトリウム	12	11	13	13	12	12	13	10	19	16	12	13	15
炭酸カリウム	5	4	2	3	3	3	3	0	0	0	0	0	0
硫酸ナトリウム	4.6	4.6	3.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
蛍光染料(0M型蛍光剤)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
水	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
②ゼオライト	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
アラントイン成分	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酵素	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
香料	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

最終商品表示状況変動率の構成(重量%)

【0029】注)

- ・LAS:直鎖アルキル(C_{11} ~ C_{18})ベンゼンスルホン酸ナトリウム
- ・AS:アルキル(C_{11} ~ C_{18})硫酸ナトリウム
- ・ノニオン界面活性剤:ポリオキシエチレン(エチレン*

*オキサイド平均付加モル数13)アルキル(C_{11} ~ C_{18})エーテル・石鹼:牛脂(C_{16} ~ C_{18})脂肪酸ナトリウム。

【0030】

【表2】

(6)

特開平6-2000

	比 較 品											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
界面活性剤	23.0	23.0	23.0	23.0	32.3	21.9	26.3	23.0	23.0	23.0	23.0	21.9
ゼオライト	9.8	9.8	9.8	9.8	13.7	9.8	13.1	8.6	9.8	10.9	9.8	11.5
珪酸ナトリウム	1.7	2.9	2.9	2.9	4.0	4.0	2.8	6.9	0.6	1.2	4.6	2.3
炭酸カリウム	2.3	2.3	1.2	1.7	2.4	1.7	2.1	0	0	0	0	0
その他の成分	12.6	12.0	13.1	12.6	17.6	12.6	15.7	11.5	16.6	14.9	12.6	13.2
水	50.0	50.0	50.0	50.0	30.0	50.0	40.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
粒度分布	平均粒径(μm)	400	420	380	415	480	420	425	460	300	305	380
	微粒(125μm 未満, %)	5	2	3	3	2	3	4	5	15	16	10
	粗粒(1000μm 以上, %)	10	8	10	9	9	8	9	10	8	10	10
低温溶解性評価性	○	○	○	○	○	○	○	×	△~×	△	△	△

【0031】実施例2

表3に示す洗剤成分のうち、炭酸カリウムの配合時期を変えて配合する以外は実施例1と同様の手法によって高密度粒状洗剤組成物を製造した。また、表4にスラリー中の界面活性剤、ゼオライト、珪酸ナトリウム、炭酸カリウム及びその他の成分を比率(重量%)を示した。洗剤組成物の粒子径を実施例1と同様にして測定した。次いで沪紙(東洋沪紙 No. 2)にて底面60mm×110 mm、高*

* 50mmの箱を作り、その中に洗剤組成物 100 gを入れ、底面と同じ大きさのアクリル板とおもり(合計 250 g)にて蓋をし、温度30℃、湿度80%で7日間保存後、実施例1と同様にして低温溶解性試験を行った。その結果を表4に示す。

【0032】

【表3】

(7)

特開平6-2000

11

12

最終高密度粒状洗剤組成物の組成 (重量%)	① 噴霧乾燥粒子を形成している成分	本発明品	
		14	比較品 15
	LAS-ナトリウム	25	25
	AS-ナトリウム	5	5
	石鹼	4	4
	ノニオン界面活性剤	4	4
	4A型ゼオライト	19	19
	2号珪酸ナトリウム	4	4
	炭酸ナトリウム	13	13
	炭酸カリウム	5	2
	硫酸ナトリウム	3	3
	蛍光染料(DM型蛍光剤)	0.5	0.5
	水	4	4
② アフターブレンド成分	炭酸カリウム	0	3
	ゼオライト	10	10
	水	1	1
	酵素	2	2
	香料	0.5	0.5
合計		100	100

【0033】

* * 【表4】

(8)

特開平6-2000

13

		本発明品	比較品
		14	15
各成分 ス ラ リ ー の 中 の 比 率 （ 重 量 % ）	界面活性剤	22	22.8
	ゼオライト	11	11.4
	珪酸ナトリウム	2.3	2.4
	炭酸カリウム	2.9	1.2
	その他の成分	11.8	12.2
	水	50.0	50.0
粒 度 分 布	平均粒径 (μ m)	430	430
	微粉 (125μ m パス、%)	3	5
	粗粒 (1000μ m オン、%)	7	9
低温溶解性評価性		○	×